

Rec'd PCT/PTO 03 SEP 2004

#2

10/506529

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 03/02572

05.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 5月10日

出願番号

Application Number:

特願2002-136052

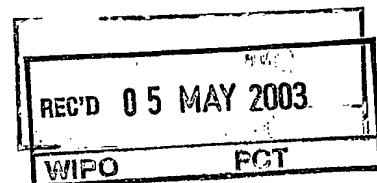
[ST.10/C]:

[JP2002-136052]

出願人

Applicant(s):

日立化成工業株式会社

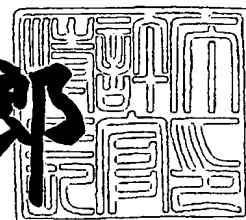


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3027278

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 HTK-428

【提出日】 平成14年 5月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05K 3/00

【発明の名称】 プリント配線板の製造方法およびプリント配線板

【請求項の数】 20

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式
会社 総合研究所内

 【氏名】 高井 健次

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式
会社 総合研究所内

 【氏名】 末吉 隆之

【特許出願人】

 【識別番号】 000004455

 【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100083806

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 三好 秀和

 【電話番号】 03-3504-3075

【選任した代理人】

 【識別番号】 100068342

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 三好 保男

【選任した代理人】

 【識別番号】 100100712

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087365

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗原 彰

【選任した代理人】

【識別番号】 100079946

【弁理士】

【氏名又は名称】 横屋 赳夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100100929

【弁理士】

【氏名又は名称】 川又 澄雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100095500

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100101247

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 俊一

【選任した代理人】

【識別番号】 100098327

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 俊雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001982

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003557

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プリント配線板の製造方法およびプリント配線板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 絶縁樹脂上に固着された金属箔を給電層としたパターン電気めっきにより導体回路を作製する工程を有するプリント配線板の製造方法において、前記金属箔として、その両面が粗し処理されていないものを用いることを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【請求項 2】 前記金属箔の表面粗さ (R_z) が両面とも $2\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 3】 前記金属箔の厚みが $3\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 4】 前記金属箔上に無電解めっき層を形成することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 5】 前記金属箔の少なくとも絶縁樹脂側を防錆処理することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 6】 前記防錆処理がニッケル、錫、亜鉛、クロム、モリブデン、コバルトのいずれか、若しくはそれらの合金を用いて行われることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 7】 前記金属箔の防錆処理上にクロメート処理層を形成することを特徴とする請求項 5 または 6 に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 8】 前記金属箔の最外層にシランカップリング剤を吸着させることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 9】 前記絶縁樹脂が熱硬化性樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 10】 前記熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂を含み、かつ前記シランカップリング剤がアミノ官能性シランであることを特徴とする請求項 9 に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 11】 前記熱硬化性樹脂が常温で液状のエポキシ樹脂を少なくとも含むことを特徴とする請求項 9 または 10 に記載のプリント配線板の製造方法

【請求項12】 前記熱硬化性樹脂がシアネートエステル樹脂を含み、かつ前記金属箔の防錆処理の主成分がニッケルであることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項13】 前記絶縁樹脂の1GHzにおける比誘電率が3.0以下または誘電正接が0.01以下であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項14】 導体回路形成後、給電層をエッチング除去する際、化学反応律速となるエッチング液を用いることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項15】 前記エッチング液がハロゲン元素を含まない酸と過酸化水素とを主成分として含むことを特徴とする請求項14に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項16】 前記ハロゲン元素を含まない酸が硫酸であることを特徴とする請求項15に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項17】 前記硫酸の濃度が5～300g/L、前記過酸化水素の濃度が5～200g/Lであることを特徴とする請求項16に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項18】 請求項1～17のいずれかに記載の製造方法により製造され、その導体回路の表面凹凸がいずれも $R_z = 2.0 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするプリント配線板。

【請求項19】 絶縁樹脂層と1mm幅の導体回路の引き剥がし強さが0.6kN/m以上であることを特徴とする請求項18に記載のプリント配線板。

【請求項20】 150℃で240時間加熱した後の絶縁樹脂層と1mm幅の導体回路の引き剥がし強さが0.4kN/m以上であることを特徴とする請求項18または19に記載のプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プリント配線板の製造方法およびプリント配線板に関し、特に、絶縁樹脂上に固着された金属箔を給電層としたパターン電気めっきにより導体回路を作製する工程を有するプリント配線板の製造方法およびプリント配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器の小型化・軽量化・高速化の要求が高まり、プリント配線板の高密度化が進んでおり、近年、電気めっきを用いたセミアディティブ法によるプリント配線板の製造方法が注目されている。このセミアディティブ法は、特開平11-186716にあるように回路を形成したい樹脂表面にレーザー等でIVHとなる穴を形成した後に、化学粗化やプラズマ処理等により数 μm の凹凸を樹脂上に形成し、Pd触媒を付与し、1 μm 程度の無電解めっきを行い、パターン電気めっきレジストを形成し、パターン電気めっきにより回路形成を行った後にレジスト及び回路以外の部分に存在する給電層を除去する手法であり、サイドエッチングの大きいサブトラクティブ法に比べ、より微細な配線形成を可能とするものである。

【0003】

さらに、樹脂付き金属箔上にセミアディティブ法により回路形成を行う方法もある。近年は金属箔の厚みを薄くするために、特開平13-140090や平13-89892にあるように支持金属箔上に5 μm 以下の厚みの金属箔が形成されている引き剥がし可能なタイプの金属箔が用いられる。この手法では、絶縁樹脂層の表面に無電解めっきを施す必要がなく、より信頼性の高いプリント配線板を作製できる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

このように、樹脂付き金属箔上にセミアディティブ法により回路形成を行う場合は、金属箔が薄いほど微細配線形成に有利だが、実際には特開平8-524831にあるように金属箔と樹脂硬化物の引き剥がし強さを得るための数 μm の粗化層が金属箔に設けられ、これは金属箔の薄箔化を妨げている。また、セミアデ

イティブ法においては回路以外の部分に存在する給電層を電気めっき後にエッチング除去する必要があるが、粗化層に存在する凹凸のため、ショート不良の原因となるエッチング残りが起き易い。さらに、粗化層の凹凸は導体回路の電気抵抗を増大させるため、伝送損失を大きくしてしまう。この電気抵抗の増大は信号が高周波になるほど顕著となることが知られている。また、給電層のエッチング除去の際、一般にプリント配線板のエッチングに用いられる塩化鉄や塩化銅等のエッチング液を用いると、液あたりの良い導体トップの部分が過剰にエッチングされてしまい、これも電気抵抗による伝送損失の増大につながる。

【0005】

上記を鑑みて、本発明は、導電性に優れ、かつ導体トップ幅とスペース幅が略同一である微細配線を形成することができるプリント配線板の製造方法、およびプリント配線板を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、絶縁樹脂上に固着された金属箔を給電層としたパターン電気めっきにより導体回路を作製する工程を有するプリント配線板の製造方法において、金属箔として、その両面が粗し処理されていないものを用いることを特徴とするプリント配線板の製造方法を提供する。

【0007】

また、本発明は、金属箔の表面粗さ（ R_z ）が両面とも $2\mu\text{m}$ 以下であること、金属箔の厚みが $3\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0008】

また、本発明は、金属箔上に無電解めっき層を形成してもよい。

【0009】

また、本発明は、金属箔の少なくとも絶縁樹脂側を防錆処理することが好ましく、該防錆処理がニッケル、錫、亜鉛、クロム、モリブデン、コバルトのいずれか、若しくはそれらの合金を用いて行われることがより好ましい。さらに、金属箔の防錆処理上にクロメート処理層を形成すること、金属箔の最外層にシランカップリング剤を吸着させることも好ましい。

【0010】

また、本発明は、絶縁樹脂が熱硬化性樹脂を含むことが好ましく、さらには、該熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂であり、かつシランカップリング剤がアミノ官能性シランであること、熱硬化性樹脂が常温で液状のエポキシ樹脂を少なくとも含むこと、熱硬化性樹脂がシアネートエステル樹脂を含み、かつ前記金属箔の防錆処理の主成分がニッケルであることが好ましい。

【0011】

また、本発明は、絶縁樹脂の1GHzにおける比誘電率が3.0以下または誘電正接が0.01以下であることが好ましい。

【0012】

また、本発明は、導体回路形成後、給電層をエッチング除去する際、化学反応律速となるエッチング液を用いること、該エッチング液がハロゲン元素を含まない酸と過酸化水素とを含むこと、該ハロゲン元素を含まない酸が硫酸であること、該硫酸の濃度が5～300g/L、該過酸化水素の濃度が5～200g/Lであることが好ましい。

【0013】

また、本発明は、上記製造方法により作製され、導体回路の表面凹凸がいずれも $R_z = 2.0 \mu m$ 以下であることを特徴とするプリント配線板を提供する。

【0014】

さらに、上記プリント配線板は、絶縁樹脂層と1mm幅の導体回路の引き剥がし強さが0.6kN/m以上であること、150℃で240時間加熱した後の絶縁樹脂層と1mm幅の導体回路の引き剥がし強さが0.4kN/m以上であることが望ましい。

【0015】

以上、本発明によれば、導電性に優れ、かつ導体トップ幅とスペース幅が略同一である微細配線を形成することができるプリント配線板の製造方法、およびプリント配線板を提供することが可能となる。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図1を参照して詳細に説明する。

【0017】

まず、2層より成るコア基板を作製する。コア基板を作製する場合、図1(a)に示すようなプリプレグ1の両側に金属箔2を有する積層板を用いる方法が安価で好ましい。

【0018】

プリプレグは樹脂組成物を基材に含浸又は塗工してなるものであり、基材としては各種の電気絶縁材料用積層板に用いられている周知のものが使用できる。基材の材質の例としては、Eガラス、Dガラス、Sガラス又はQガラス等の無機物繊維、ポリイミド、ポリエステル又はテトラフルオロエチレン等の有機繊維、及びそれらの混合物等が挙げられる。これらの基材は、例えば織布、不織布、ローピング、チョップドストランドマット、サーフェシングマット等の形状を有するが、材質及び形状は、目的とする成形物の用途や性能により選択され必要により単独もしくは2種類以上の材質及び形状からの使用が可能である。基材の厚みには特に制限はないが、通常0.03～0.5mm程度のものを使用し、シランカップリング剤等で表面処理したものや機械的に開繊処理を施したものは耐熱性及び耐湿性、加工性の面から好適である。

【0019】

樹脂組成物は、プリント配線板の絶縁材料として用いられる公知慣例の樹脂組成物を用いることができる。通常、耐熱性、耐薬品性の良好な熱硬化性樹脂がベースとして用いられ、熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、マレイミド樹脂、イソシアネート樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂、ビニル樹脂などが例示されるが、これらに限定されるわけではない。熱硬化性樹脂は、1種類のものを単独で用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。

【0020】

熱硬化性樹脂の中でも、エポキシ樹脂は耐熱性、耐薬品性、電気特性に優れ、比較的安価であることから、絶縁樹脂として広く用いられており特に重要である。エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF

型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、ビフェノールのジグリシジルエーテル化物、ナフタレンジオールのジグリシジルエーテル化物、フェノール類のジグリシジルエーテル化物、アルコール類のジグリシジルエーテル化物、及びこれらのアルキル置換体、ハロゲン化物、水素添加物などが例示される。エポキシ樹脂は、1種類のを単独で用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。また、このエポキシ樹脂とともに用いる硬化剤はエポキシ樹脂を硬化させるものであれば、限定することなく使用でき、例えば、多官能フェノール類、多官能アルコール類、アミン類、イミダゾール化合物、酸無水物、有機リン化合物及びこれらのハロゲン化物などがある。これらのエポキシ樹脂硬化剤は、1種類のを単独で用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。

【0021】

シアネート樹脂は、加熱によりトリアジン環を繰り返し単位とする硬化物を生成する樹脂であり、硬化物は誘電特性に優れるため、特に高周波特性が要求される場合などに用いられることが多い。シアネート樹脂としては、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、ビス(4-シアナトフェニル)エタン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、 α , α' -ビス(4-シアナトフェニル)-*m*-ジイソプロピルベンゼン、フェノールノボラック及びアルキルフェノールノボラックのシアネートエステル化物等が挙げられる。その中でも、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンは硬化物の誘電特性と硬化性のバランスが特に良好であり、コスト的にも安価であるため好ましい。またシアネートエステル化合物は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。また、ここで用いられるシアネートエステル化合物は予め一部が三量体や五量体にオリゴマー化されていても構わない。さらに、シアネート樹脂に対して硬化触媒や硬化促進剤を入れても良い。硬

化触媒としては、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛等の金属類が用いられ、具体的には、2-エチルヘキサン酸塩、ナフテン酸塩、オクチル酸塩等の有機金属塩及びアセチルアセトン錯体などの有機金属錯体として用いられる。これらは、単独で使用しても良いし、二種類以上を混合して使用しても良い。硬化促進剤としてはフェノール類を使用することが好ましく、ノニルフェノール、パラクミルフェノールなどの単官能フェノールや、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなどの二官能フェノールあるいはフェノールノボラック、クレゾールノボラックなどの多官能フェノールなどを用いることができる。これらは、単独で使用しても良いし、二種類以上を混合して使用しても良い。

【0022】

絶縁材料として用いられる樹脂組成物には、誘電特性、耐衝撃性、フィルム加工性などを考慮して、熱可塑性樹脂がブレンドされてあっても良い。熱可塑性樹脂としては、フッ素樹脂、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリレート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリブタジエンなどが例示されるが、これらに限定されるわけではない。熱可塑性樹脂は、1種類のものを単独で用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。

【0023】

熱可塑性樹脂の中でも、ポリフェニレンエーテルおよび変性ポリフェニレンエーテルを配合すると、硬化物の誘電特性が向上するので有用である。ポリフェニレンエーテルおよび変性ポリフェニレンエーテルとしては、例えば、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルとポリスチレンのアロイ化ポリマ、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルとスチレン-ブタジエンコポリマのアロイ化ポリマ、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルとスチレン-無水マレイン酸コポリマのアロイ化ポリマ、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルとポリアミドのアロイ化ポリマ、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルとスチレン-ブタジエン-アクリロニトリ

ルコポリマのアロイ化ポリマなどが挙げられる。また、ポリフェニレンエーテルに反応性、重合性を付与するために、ポリマー鎖末端にアミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、スチリル基、メタクリル基などの官能基を導入したり、ポリマー鎖側鎖にアミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、スチリル基、メタクリル基などの官能基を導入したりしてもよい。

【0024】

熱可塑性樹脂の中でも、ポリアミドイミド樹脂は、耐熱性、耐湿性に優れることに加え、金属に対する接着性が良好であるので有用である。ポリアミドイミドの原料のうち、酸成分としては、無水トリメリット酸、無水トリメリット酸モノクロライド、アミン成分としては、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス[4-(アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンなどが例示されるが、これに限定されるわけではない。乾燥性を向上させるためにシロキサン変性としても良く、この場合、アミノ成分にシロキサンジアミンが用いられる。フィルム加工性を考慮すると、分子量は5万以上のものを用いるのが好ましい。

【0025】

絶縁材料として用いられる樹脂組成物には、無機フィラーが混合されてあっても良い。無機フィラーとしては、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、クレー、タルク、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酸化亜鉛、熔融シリカ、ガラス粉、石英粉、シラスバルーンなどが挙げられる。これら無機フィラーは単独で使用しても良いし、2種類以上を混合して使用しても良い。

【0026】

絶縁材料として用いられる樹脂組成物は、有機溶媒を含有しても良い。有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼンのような芳香族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン系溶媒；テトラヒドロフランのようなエーテル系溶媒；イソプロパノール、ブタノールのようなアルコール系溶媒；2-メトキシエタノール、2-ブトキシエタノールのようなエーテルアルコール系溶媒；N-メチルピロリドン

、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミドのようなアミド系溶媒などを、適宜、併用しても良い。プリプレグを作製する場合におけるワニス中の溶媒量は40～80重量%の範囲とするのが好ましく、また、ワニスの粘度は20～100 cPの範囲とするのが好ましい。

【0027】

絶縁材料として用いられる樹脂組成物は難燃剤を含有しても良い。難燃剤としては、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモ無水フタル酸、トリブロモフェノールなどの臭素化合物、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、トリキシリルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェートなどのリン化合物、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物、赤リン及びその変性物、三酸化アンチモン、五酸化アンチモンなどのアンチモン化合物、メラミン、シアヌール酸、シアヌール酸メラミンなどのトリアジン化合物など公知慣例の難燃剤を用いることができる。

【0028】

絶縁材料として用いられる樹脂組成物に対して、さらに必要に応じて硬化剤、硬化促進剤、熱可塑性粒子、着色剤、紫外線不透過剤、酸化防止剤、還元剤などの各種添加剤や充填剤を加えて調合する。

【0029】

通常、基材に対する樹脂組成物の付着量が、乾燥後のプリプレグの樹脂含有率で20～90重量%となるように基材に含浸又は塗工した後、通常100～200℃の温度で1～30分加熱乾燥し、半硬化状態（Bステージ状態）のプリプレグを得る。このプリプレグを通常1～20枚重ね、その両面に金属箔を配置した構成で加熱加圧する。成形条件としては通常の積層板の手法が適用でき、例えば多段プレス、多段真空プレス、連続成形、オートクレーブ成形機等を使用し、通常、温度100～250℃、圧力2～100 kg/cm²、加熱時間0.1～5時間の範囲で成形したり、真空ラミネート装置などを用いてラミネート条件50～150℃、0.1～5 MPaの条件で減圧下又は大気圧の条件で行う。絶縁層となるプリプレグ層の厚みは用途によって異なるが、通常0.1～5.0 mmの厚

みのものが良い。

【0030】

通常の金属箔上には、特開平8-21618に見られるこぶ状の電着物層（俗にやけめっきといわれる）を形成させたり、酸化処理、還元処理、エッチングを行ったりする粗し処理が施されるが、本発明に用いる金属箔には粗し処理を行わない。本発明に用いる金属箔の表面粗さはJISB0601に示す10点平均粗さ（Rz）が両面とも $2.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。金属箔には銅箔、ニッケル箔、アルミ箔などを用いることができるが、通常は銅箔を使用する。銅箔の製造条件は、硫酸銅浴の場合、硫酸 $50\sim 100\text{g/L}$ 、銅 $30\sim 100\text{g/L}$ 、液温 $20^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、電流密度 $0.5\sim 100\text{A/dm}^2$ の条件、ピロリン酸銅浴の場合、ピロリン酸カリウム $100\sim 700\text{g/L}$ 、銅 $10\sim 50\text{g/L}$ 、液温 $30^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}8\sim 12$ 、電流密度 $1\sim 10\text{A/dm}^2$ の条件が一般的によく用いられ、銅の物性や平滑性を考慮して各種添加剤をいれる場合もある。

【0031】

さらに好ましくは、厚みが $3.0\mu\text{m}$ 以下のピーラブルタイプであり、かつ表面粗さRzが両面とも $2.0\mu\text{m}$ 以下である金属箔を用いる。ここで、ピーラブルタイプの金属箔とは、キャリアを有する金属箔であり、キャリアが引き剥がし可能な金属箔である。例えば、ピーラブルタイプの極薄銅箔の場合、厚み $10\sim 50\mu\text{m}$ のキャリア箔上に剥離層となる金属酸化物或いは有機物層を形成し、その上に硫酸銅浴であれば硫酸 $50\sim 100\text{g/L}$ 、銅 $30\sim 100\text{g/L}$ 、液温 $20^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、電流密度 $0.5\sim 100\text{A/dm}^2$ の条件、ピロリン酸銅浴であればピロリン酸カリウム $100\sim 700\text{g/L}$ 、銅 $10\sim 50\text{g/L}$ 、液温 $30^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}8\sim 12$ 、電流密度 $1\sim 10\text{A/dm}^2$ の条件で厚み $0.3\sim 3.0\mu\text{m}$ の金属箔を形成し、製造される。このような箔を給電層に用いた場合、後述するように配線形成性が良好である。

【0032】

金属箔の樹脂接着面に行う防錆処理は、ニッケル、錫、亜鉛、クロム、モリブデン、コバルトのいずれか、若しくはそれらの合金を用いて行うことができる。

これらはスパッタや電気めっき、無電解めっきにより金属箔上に薄膜形成を行うものであるが、コストの面から電気めっきが好ましい。具体的にはめっき層にニッケル、錫、亜鉛、クロム、モリブデン、コバルトの内一種以上金属塩を含むめっき層を用いてめっきを行う。金属イオンの析出を容易にするためにクエン酸塩、酒石酸塩、スルファミン酸等の錯化剤を必要量添加することも出来る。めっき液は通常酸性領域で用い、室温～80℃の温度で行う。めっきは通常電流密度0.1～10 A/dm²、通電時間1～60秒、好ましくは1～30秒の範囲から適宜選択する。防錆処理金属の量は、金属の種類によって異なるが、合計で10～2000 μg/dm²が好適である。防錆処理が厚すぎるとエッチング阻害と電気特性の低下を引き起こし、薄すぎると樹脂とのピール強度低下の要因となりうる。

【0033】

さらに、防錆処理上にクロメート処理層が形成されていると樹脂とのピール強度低下を抑制できるため有用である。具体的には六価クロムイオンを含む水溶液を用いて行われる。クロメート処理は単純な浸漬処理でも可能であるが、好ましくは陰極処理で行う。重クロム酸ナトリウム0.1～50 g/L、pH1～13、浴温0～60℃、電流密度0.1～5 A/dm²、電解時間0.1～100秒の条件で行うのが良い。重クロム酸ナトリウムの代わりにクロム酸或いは重クロム酸カリウムを用いて行うことも出来る。

【0034】

本発明においては、金属箔の最外層にさらにシランカップリング剤が吸着していることが好ましい。シランカップリング剤としては例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ官能性シラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ官能性シラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルフェニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン等のオレフィン官能性シラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリル官能性シラン、3

ーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のメタクリル官能性シラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト官能性シランなどが用いられる。これらは単独で用いても良いし、複数を混合して用いても良い。これらのカップリング剤は、水などの溶媒に0.1～15 g/Lの濃度で溶解させて室温～50℃の温度で金属箔に塗布したり、電着させたりして吸着させる。これらのシランカップリング剤は金属箔表面の防錆金属の水酸基と縮合結合することで皮膜を形成する。シランカップリング処理後は加熱、紫外線照射等によって安定的結合を形成する。加熱であれば100～200℃の温度で2～60秒乾燥させる。紫外線照射であれば200～400 nm、200～2500 mJ/cm²の範囲で行う。

【0035】

樹脂組成物とシランカップリング剤の組み合わせは、加熱により樹脂組成物中の官能基とシランカップリング剤の官能基が化学反応するように選択することが好ましい。例えば、樹脂組成物中にエポキシ基が含まれる場合、シランカップリング剤としてアミノ官能性シランを選択すると効果がより顕著に発現される。これは、熱によりエポキシ基とアミノ基が容易に強固な化学結合を形成し、この結合が熱や水分に対して極めて安定であることに起因する。このように化学結合を形成する組み合わせとして、エポキシ基-アミノ基、エポキシ基-エポキシ基、エポキシ基-メルカプト基、エポキシ基-水酸基、エポキシ基-カルボキシル基、エポキシ基-シアナト基、アミノ基-水酸基、アミノ基-カルボキシル基、アミノ基-シアナト基などが例示される。

【0036】

樹脂組成物中に常温で液状のエポキシ樹脂を含む場合、溶融時の粘度が大幅に低下するため、接着界面における濡れ性が向上し、エポキシ樹脂とカップリング剤の化学反応が起こりやすくなり、その結果、強固なピール強度が得られる。具体的にはエポキシ当量200程度のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。

【0037】

樹脂組成物に硬化剤を含む場合、硬化剤としては、特に加熱硬化型潜在性硬化

剤を用いることが好ましい。すなわち、熱硬化性樹脂中の官能基とシランカップリング剤の官能基が化学反応する場合は、熱硬化性樹脂中の官能基とシランカップリング剤の官能基の反応温度が熱硬化性樹脂の硬化反応が開始される温度より低くなるように硬化剤を選択することが好ましい。これにより、熱硬化性樹脂中の官能基とシランカップリング剤の官能基の反応を優先的、選択的に行うことができるため、金属箔と樹脂組成物の密着性がより高くなる。エポキシ樹脂を含む樹脂組成物に対する熱硬化型潜在性硬化剤としては、ジシアンジアミド、ジヒドラジド化合物、イミダゾール化合物、アミン-エポキシアダクトなどの固体分散-加熱溶解型硬化剤や尿素化合物、オニウム塩類、ボロントリクロライド・アミン塩類、ブロックカルボン酸化合物などの反応性基ブロック型硬化剤が挙げられる。

【0038】

また、樹脂組成物硬化後1GHzにおける比誘電率が3.0以下または誘電正接が0.01以下である樹脂組成物を用いると、配線における誘電体損失の低減が可能となり、より一層伝送損失の小さい回路形成が可能となる。このような誘電特性に優れる樹脂としてはポリフェニレンエーテルやシアネートエステルが例示される。ポリフェニレンエーテルを配線板材料に用いる場合は、耐熱性や耐薬品性を向上させるために熱硬化性を付与する必要があるが、この一例として、ポリフェニレンエーテルにエポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、トリアジン-ビスマレイミド樹脂などの熱硬化性樹脂をブレンドする方法、ポリフェニレンエーテルの分子鎖中に二重結合やエポキシ基などの重合性官能基を導入する方法がある。

【0039】

樹脂組成物中にシアネート樹脂を含む場合は、金属箔の防錆処理はニッケルを主成分として用いるのが好ましい。この組み合わせにおいては、耐熱劣化試験や耐湿劣化試験におけるピール強度の低下が少なく有用である。

【0040】

以上のような樹脂組成物と表面が粗し処理されていない金属箔とは従来公知の方法により積層一体化され、図1(a)に示す積層板を得ることができる。

【0041】

次に上記積層体に層間接続用の貫通スルーホール3を形成する(図1(b))。スルーホール径が100 μ m以上であればドリルによる加工が適しており、スルーホール径が100 μ m以下であればCO₂やCO、エキシマ等の気体レーザーやYAG等の固体レーザーが適している。

【0042】

次いで金属箔上及びIVH内部に触媒核を付与する。触媒核の付与には、貴金属イオンやパラジウムコロイドを使用する。

【0043】

次に図1(c)に示すように触媒核を付与した金属箔上及びIVH内部に薄付けの無電解めっき層4を形成する。この無電解めっきには、CUST2000(日立化成工業株式会社製、商品名)やCUST201(日立化成工業株式会社製、商品名)等の市販の無電解銅めっきが使用できる。これらの無電解銅めっきは硫酸銅、ホルマリン、錯化剤、水酸化ナトリウムを主成分とする。めっきの厚さは次の電気めっきが行うことができる厚さであればよく、0.1~1 μ m程度で十分である。

【0044】

次に図1(d)に示すように無電解めっきを行った上にめっきレジスト5を形成する。めっきレジストの厚さは、その後めっきする導体の厚さと同程度かより厚い膜厚にするのが好適である。めっきレジストに使用できる樹脂には、PMER P-LA900PM(東京応化株式会社製、商品名)のような液状レジストや、HW-425(日立化成工業株式会社、商品名)、RY-3025(日立化成工業株式会社、商品名)等のドライフィルムがある。ビアホール上と導体回路となるべき個所はめっきレジストを形成しない。

【0045】

次に図1(e)に示すように電気めっきにより回路パターン6を形成する。電気めっきには、通常プリント配線板で使用する硫酸銅電気めっきが使用できる。めっきの厚さは、回路導体として使用できればよく、1~100 μ mの範囲である事が好ましく、5~50 μ mの範囲である事がより好ましい。

【 0 0 4 6 】

次に図 1 (f) に示すようにアルカリ性剥離液や硫酸あるいは市販のレジスト剥離液を用いてレジストの剥離を行い、パターン部以外の銅をエッチング除去する。この場合高圧スプレー等によりエッチングを行うのが一般的であるが、配線の微細な部分はどうしても液の交換が悪くなる。従って銅とエッチング液の反応は拡散律速ではなく、反応律速であることが望ましい。銅とエッチング液の反応が反応律速であれば、拡散をそれ以上強めたとしてもエッチング速度は変わらない。即ち液交換の良い場所と悪い場所でのエッチング速度差が生じない。具体的には過酸化水素とハロゲン元素を含まない酸とを主成分とするエッチング液を用いるのが良い。酸化剤に過酸化水素を用いると、過酸化水素濃度を管理することで厳密なエッチング速度制御が可能になる。尚、エッチング液にハロゲン元素が混入すると、溶解反応が拡散律速になりやすい。ハロゲンを含まない酸としては、硝酸、硫酸、有機酸等が使用できるが、硫酸であることが安価で好ましい。更に硫酸と過酸化水素が主成分である場合には、それぞれの濃度を $5 \sim 300 \text{ g/L}$ 、 $5 \sim 200 \text{ g/L}$ とする事がエッチング速度、液の安定性の面から好ましい。

【 0 0 4 7 】

以上示した方法により 2 層より成るコア基板が完成する。さらに 4 層板を作製する場合は、コア基板の表面の内層導体回路 1 を粗面化し、この銅パターンの上に形成される層間樹脂絶縁層との密着性を向上させる。具体的にはコア基板の上に針状の無電解めっきを形成する方法や内層銅パターンを酸化（黒化）一還元処理する方法、内層銅パターンをエッチングする方法等がある。

【 0 0 4 8 】

次にコア基板の上に、図 1 (g) に示す様に片面金属箔付樹脂をラミネートとする。絶縁層 7 の厚みは 10 から $100 \mu\text{m}$ 程度、望ましくは 20 から $60 \mu\text{m}$ がよく、金属箔 8 の厚みは 0.3 から $3 \mu\text{m}$ が好適である。片面金属箔付樹脂の作製に用いる樹脂、銅箔は積層板の時と同様のものを用い、樹脂ワニスに金属箔にキスコーター、ロールコーター、コンマコーター等を用いて塗布するか或いはフィルム状の樹脂を金属箔にラミネートして行う。樹脂ワニスを金属箔に塗布す

る場合は、その後、加熱ならびに乾燥させるが、条件は100～200℃の温度で1～30分とするのが適当であり、加熱、乾燥後の樹脂組成物中における残留溶剂量は、0.2～10%程度が適当である。フィルム状の樹脂を金属箔にラミネートする場合は、50～150℃、0.1～5MPaの条件で真空或いは大気圧の条件が適当である。また、コア基板とプリプレグ、銅箔を積層プレスする方法もある。

【0049】

次いで図1(h)に示す様に金属箔の上から層間樹脂絶縁層にIVH9を形成する。IVHを形成する方法としては、レーザーを用いるのが好適である。ここで用いることが出来るレーザーとしては、CO₂やCO、エキシマ等の気体レーザーやYAG等の固体レーザーがある。CO₂レーザーが容易に大出力を得られる事からφ50μm以上のIVHの加工に適している。φ50μm以下の微細なIVHを加工する場合は、より短波長で集光性のよいYAGレーザーが適している。

【0050】

次いで過マンガン酸塩、クロム酸塩、クロム酸のような酸化剤を用いてIVH内部の樹脂残さの除去を行う。

【0051】

次いで金属箔上及びIVH内部に触媒核を付与する。触媒核の付与には、貴金属イオンやパラジウムコロイドを使用する。

【0052】

次に図1(i)に示すように触媒核を付与した金属箔上及びIVH内部に薄付けの無電解めっき層10を形成する。この無電解めっきには、CUST2000（日立化成工業株式会社製、商品名）やCUST201（日立化成工業株式会社製、商品名）等の市販の無電解銅めっきが使用できる。これらの無電解銅めっきは硫酸銅、ホルマリン、錯化剤、水酸化ナトリウムを主成分とする。めっきの厚さは次の電気めっきが行うことができる厚さであればよく、0.1～1μm程度で十分である。

【0053】

次に図1 (j) に示すように無電解めっきを行った上にめっきレジスト11を形成する。めっきレジストの厚さは、その後めっきする導体の厚さと同程度かより厚い膜厚にするのが好適である。めっきレジストに使用できる樹脂には、PMER P-LA900PM (東京応化株式会社製、商品名) のような液状レジストや、HW-425 (日立化成工業株式会社、商品名)、RY-3025 (日立化成工業株式会社、商品名) 等のドライフィルムがある。ビアホール上と導体回路となるべき個所はめっきレジストを形成しない。

【0054】

次に図1 (k) に示すように電気めっきにより回路パターン12を形成する。電気めっきには、通常プリント配線板で使用される硫酸銅電気めっきが使用できる。めっきの厚さは、回路導体として使用できればよく、1~100 μm の範囲である事が好ましく、5~50 μm の範囲である事がより好ましい。

【0055】

次にアルカリ性剥離液や硫酸あるいは市販のレジスト剥離液を用いてレジストの剥離を行う。

【0056】

次にパターン部以外の銅を好ましくは10~300 g/Lの硫酸及び10~200 g/Lの過酸化水素を主成分とするエッチング液を用いて除去することで回路形成が終了する (図1 (l)) 。

【0057】

さらに回路上に金めっきを行うことも出来る。金めっきの方法としては、SA-100 (日立化成工業株式会社製、商品名) のような活性化処理液で導体界面の活性化処理を行い、NIPS-100 (日立化成工業株式会社製、商品名) のような無電解ニッケルめっきを1~10 μm 程度行い、HGS-100 (日立化成工業株式会社製、商品名) のような置換金めっきを0.01~0.1 μm 程度行った後にHGS-2000 (日立化成工業株式会社製、商品名) のような無電解金めっきを0.1~1 μm 程度行う。

【0058】

以上のように本発明によれば、導電性に優れ、かつ導体トップ幅とスペース幅

が略同一である微細配線を形成することができるプリント配線板の製造方法、およびプリント配線板を提供することが可能となる。

【0059】

【実施例】

下記に示す金属箔を作製した。

【0060】

(金属箔1)

幅510mm、厚み35 μ mの電解銅箔(キャリア銅箔)の光沢面に下記の条件でクロムめっきを連続的に行って1.0mg/dm²の厚さのクロムめっき層(剥離層)を形成した。クロムめっき形成後の表面粗度R_z=0.5 μ mであった。なお、表面粗さはJIS-B-0601に基づき測定した。

クロムめっき条件

- ・液組成：三酸化クロム250g/L、硫酸2.5g/L
- ・浴温：25℃
- ・アノード：鉛
- ・電流密度20A/dm²

【0061】

次に下記に示す光沢めっき条件で厚さ1.0 μ mの電気銅めっきを行った。電気銅めっき終了後の金属箔表面粗さR_z=0.6 μ mであった。

【0062】

硫酸銅めっき条件

- ・液組成：硫酸銅5水和物100g/L、硫酸150g/L、塩化物イオン30ppm
- ・浴温：25℃
- ・アノード：鉛
- ・電流密度：10A/dm²

【0063】

次に下記に示すように電気めっきにより亜鉛防錆処理を行った。

【0064】

- ・液組成：亜鉛 20 g/L, 硫酸 70 g/L
- ・浴温：40℃
- ・アノード：鉛
- ・電流密度：15 A/dm²
- ・電解時間：10秒

【0065】

次に引き続き下記に示すクロメート処理を行った。

【0066】

- ・液組成：クロム酸 5.0 g/L
- ・pH 11.5
- ・浴温：55℃
- ・アノード：鉛
- ・浸漬時間：5秒

【0067】

次に下記に示すシランカップリング処理を行った。

【0068】

- ・液組成：3-アミノプロピルトリメトキシシラン 5.0 g/L
- ・液温 25℃
- ・浸漬時間 10秒

【0069】

シランカップリング処理後、金属箔を120℃で乾燥してカップリング剤を金属箔表面に吸着させた。そのときの金属箔表面粗さは $R_z = 0.6 \mu\text{m}$ であった。

【0070】

(金属箔2)

金属箔1の亜鉛防錆処理の代わりに下記に示す電気ニッケルめっきで防錆処理を行った以外は金属箔1と同様に金属箔を作製した。そのときの金属箔表面粗さ $R_z = 0.6 \mu\text{m}$ であった。

【0071】

電気ニッケルめっき

- ・液組成：亜鉛 20 g/L, 硫酸 70 g/L
- ・浴温：40℃
- ・アノード：鉛
- ・電流密度：15 A/dm²
- ・電解時間：10秒

【0072】

(金属箔3)

金属箔1のシランカップリング剤にγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを用いた以外は金属箔1と同様に金属箔を作製した。そのときの金属箔表面粗さはR_z = 0.6 μmであった。

【0073】

(金属箔4)

金属箔2のシランカップリング剤にγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを用いた以外は金属箔2と同様に金属箔を作製した。そのときの金属箔表面粗さはR_z = 0.6 μmであった。

【0074】

(金属箔5)

金属箔1のクロメート処理を行わなかった他は金属箔1と同様に金属箔を作製した。そのときの金属箔表面粗さはR_z = 0.6 μmであった。

【0075】

(金属箔6)

金属箔1のカップリング剤処理を行わなかった他は金属箔1と同様に金属箔を作製した。そのときの金属箔表面粗さはR_z = 0.6 μmであった。

【0076】

(金属箔7)

金属箔1の亜鉛防錆処理を行わなかった他は金属箔1と同様に金属箔を作製した。そのときの金属箔表面粗さはR_z = 0.6 μmであった。

【0077】

(金属箔 8)

光沢銅めっき後に下記に示すやけめっき条件で厚さ $2.0 \mu\text{m}$ の電気銅めっきを行った他は金属箔 1 と同様に金属箔を作製した。そのときの金属箔表面粗さは $R_z = 2.7 \mu\text{m}$ であった。

やけめっき条件

- ・液組成：硫酸銅 5 水和物 50 g/L 、硫酸 100 g/L 、塩化物イオン 30 ppm
- ・浴温： 25°C
- ・アノード：鉛
- ・電流密度： 10 A/dm^2

【0078】

下記に示す樹脂組成物を作成した。

【0079】

(樹脂組成物 1)

常温で液状であるビスフェノール A 型エポキシ樹脂（エピコート 828 EL、油化シェル株式会社製商品名）30 重量%、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エピクロン N-673、大日本インキ株式会社製商品名）30 重量%、臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（YDB-500、東都化成株式会社製商品名）30 重量%をメチルエチルケトンに攪拌しながら 80°C で加熱溶解させ、そこに潜在性エポキシ硬化剤である 2,4-ジアミノ-6-(2-メチル-1-イミダゾリルエチル)-1,3,5-トリアジン・イソシアヌル酸付加物 4 重量%、更に微粉碎シリカ 2 重量%、三酸化アンチモン 4 重量%を添加し、エポキシ系樹脂組成物ワニスを作製した。

【0080】

(樹脂組成物 2)

ポリフェニレンエーテル樹脂（PKN4752、日本ジーイープラスチック株式会社製商品名）20 重量%、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン（ArocyB-10、旭チバ株式会社製商品名）40 重量%、リン含有フェノール化合物（HCA-HQ、三光化学株式会社製商品名）8 重量%、ナフテン

酸マンガン (Mn 含有量 = 6 重量%、日本化学産業株式会社製) 0.1 重量%、2, 2-ビス (4-グリシジルフェニル) プロパン (DER 331 L、ダウケミカル日本株式会社製商品名) 32 重量%をトルエンに 80℃で加熱溶解させ、ポリフェニレンエーテル-シアネート系樹脂組成物ワニスを作製した。

【0081】

(樹脂組成物 3)

シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂 (KS-6600、日立化成工業株式会社製商品名) 80 重量%、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (YDCN-703、東都化成株式会社商品名) 20 重量%を NMP に 80℃で溶解させ、シロキサン変性ポリアミドイミド系樹脂組成物ワニスを作製した。

【0082】

(実施例 1)

樹脂組成物 1 を 0.2 mm 厚のガラス布 (坪量 210 g/m²) に含浸し 120℃で 5 分間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ 4 枚と上下に金属箔 1 を積層し、170℃、2.45 MPa の条件で 1 時間プレス成形し、キャリア銅箔を剥離し、図 2 (a) に示すような絶縁層 13 と銅箔 14 よりなる銅張積層板を製造した。

【0083】

図 2 (b) に示すように、金属箔上から炭酸ガスインパクトレーザー穴あけ機 L-500 (住友重機械工業株式会社製、商品名) により、直径 80 μm の貫通スルーホール 15 をあけ、過マンガン酸カリウム 65 g/リットルと水酸化ナトリウム 40 g/リットルの混合水溶液に、液温 70℃で 20 分間浸漬し、スミアの除去を行った。

【0084】

その後、パラジウム溶液である HS-202B (日立化成工業株式会社製、商品名) に、25℃で 15 分間浸漬し、触媒を付与した後、CUST-201 (日立化成工業株式会社製、商品名) を使用し、液温 25℃、30 分の条件で無電解銅めっきを行い、図 2 (c) に示すように厚さ 0.3 μm の無電解銅めっき層 16 を形成した。

【0085】

図2(d)に示すように、ドライフィルムフォトリソグレイドであるRY-3025(日立化成工業株式会社製、商品名)を、無電解めっき層16の表面にラミネートし、電解銅めっきを行う箇所をマスクしたフォトリソグレイドを介して紫外線を露光し、現像してめっきレジスト17を形成した。

【0086】

図2(e)に示すように、硫酸銅浴を用いて、液温25℃、電流密度1.0A/dm²の条件で、電解銅めっきを20μmほど行い、最小回路導体幅/回路導体間隔(L/S)=25/15μmとなるようにパターン電解銅めっき18を形成した。

【0087】

次に図2(f)に示すように、レジスト剥離液であるHTO(ニチゴー・モートン株式会社製、商品名)でドライフィルムの除去を行った後にH₂SO₄20g/L、H₂O₂10g/Lの組成のエッチング液を用いてパターン部以外の銅をエッチング除去した。エッチング時は基板を片面1dm²の小片に切断した後、1Lビーカーに入れ、マグネティックスターラーを用いて40℃で5分間エッチングを行った。

【0088】

最後に表1に示す条件で導体回路にニッケルめっき層19と金めっき層20を形成した(g図)。回路形成後の最小回路導体幅/回路導体間隔(L/S)=20/20μmであった(ボトム幅)。

【0089】

【表 1】

表1 金めっき条件

| | | |
|------------|-----------|------------------------------|
| 活性化処理 | SA-100 | RT 5分 |
| 無電解ニッケルめっき | NIPS-100 | 85℃ 20分 (厚さ 3 μ m) |
| 水洗 | 純水 | RT 1分 |
| 置換金めっき | HGS-100 | 85℃ 10分 (厚さ 0.02 μ m) |
| 置換金めっき | IIGS-2000 | 65℃ 40分 (厚さ 0.5 μ m) |

【0090】

(実施例 2)

樹脂組成物 1 を 0.2 mm 厚のガラス布 (坪量 210 g/m²) に含浸し 120℃ で 5 分間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ 4 枚と上下に金属箔 2 を積層し、170℃、2.45 MPa の条件で 1 時間プレス成形し、図 2 (a) に示すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例 1 と同様に基板を作製した。

【0091】

(実施例 3)

樹脂組成物 2 を 0.2 mm 厚のガラス布 (坪量 210 g/m²) に含浸し 160℃ で 5 分間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ 4 枚と上下に金属箔 2 を積層し、170℃、2.45 MPa の条件で 1 時間プレス成形し、図 2 (a) に示すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例 1 と同様に基板を作製した。

【0092】

(実施例 4)

樹脂組成物 2 を 0.2 mm 厚のガラス布 (坪量 210 g/m²) に含浸し 160℃ で 5 分間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ 4 枚と上下に金属箔 4 を積層し、170℃、2.45 MPa の条件で 1 時間プレス成形し、図 2 (a)

に示すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例 1 と同様に基板を作製した。

【 0 0 9 3 】

(実施例 5)

樹脂組成物 3 を 0.2 mm 厚のガラス布 (坪量 210 g/m^2) に含浸し 160℃ で 5 分間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ 4 枚と上下に金属箔 1 を積層し、170℃、2.45 MPa の条件で 1 時間プレス成形し、図 2 (a) に示すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例 1 と同様に基板を作製した。

【 0 0 9 4 】

(実施例 6)

樹脂組成物 3 を 0.2 mm 厚のガラス布 (坪量 210 g/m^2) に含浸し 160℃ で 5 分間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ 4 枚と上下に金属箔 2 を積層し、170℃、2.45 MPa の条件で 1 時間プレス成形し、図 2 (a) に示すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例 1 と同様に基板を作製した。

【 0 0 9 5 】

(実施例 7)

樹脂組成物 3 を 0.2 mm 厚のガラス布 (坪量 210 g/m^2) に含浸し 160℃ で 5 分間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ 4 枚と上下に金属箔 3 を積層し、170℃、2.45 MPa の条件で 1 時間プレス成形し、図 2 (a) に示すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例 1 と同様に基板を作製した。

【 0 0 9 6 】

(実施例 8)

樹脂組成物 3 を 0.2 mm 厚のガラス布 (坪量 210 g/m^2) に含浸し 160℃ で 5 分間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ 4 枚と上下に金属箔 4 を積層し、170℃、2.45 MPa の条件で 1 時間プレス成形し、図 2 (a) に示すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例 1 と同様に基板を作製した。

【 0 0 9 7 】

(実施例 9)

樹脂組成物 1 を 0.2 mm 厚のガラス布 (坪量 210 g/m^2) に含浸し 120°C で 5 分間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ 4 枚と上下に金属箔 3 を積層し、 170°C 、 2.45 MPa の条件で 1 時間プレス成形し、図 2 (a) に示すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例 1 と同様に基板を作製した。

【 0 0 9 8 】

(実施例 10)

樹脂組成物 1 を 0.2 mm 厚のガラス布 (坪量 210 g/m^2) に含浸し 120°C で 5 分間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ 4 枚と上下に金属箔 4 を積層し、 170°C 、 2.45 MPa の条件で 1 時間プレス成形し、図 2 (a) に示すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例 1 と同様に基板を作製した。

【 0 0 9 9 】

(実施例 11)

樹脂組成物 2 を 0.2 mm 厚のガラス布 (坪量 210 g/m^2) に含浸し 160°C で 5 分間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ 4 枚と上下に金属箔 1 を積層し、 170°C 、 2.45 MPa の条件で 1 時間プレス成形し、図 2 (a) に示すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例 1 と同様に基板を作製した。

【 0 1 0 0 】

(実施例 12)

樹脂組成物 2 を 0.2 mm 厚のガラス布 (坪量 210 g/m^2) に含浸し 160°C で 5 分間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ 4 枚と上下に金属箔 3 を積層し、 170°C 、 2.45 MPa の条件で 1 時間プレス成形し、図 2 (a) に示すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例 1 と同様に基板を作製した。

【0101】

(実施例13)

樹脂組成物3を0.2mm厚のガラス布(坪量 210 g/m^2)に含浸し160℃で5分間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ4枚と上下に金属箔5を積層し、170℃、2.45MPaの条件で1時間プレス成形し、図2(a)に示すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例1と同様に基板を作製した。

【0102】

(実施例14)

樹脂組成物3を0.2mm厚のガラス布(坪量 210 g/m^2)に含浸し160℃で5分間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ4枚と上下に金属箔6を積層し、170℃、2.45MPaの条件で1時間プレス成形し、図2(a)に示すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例1と同様に基板を作製した。

【0103】

(実施例15)

樹脂組成物3を0.2mm厚のガラス布(坪量 210 g/m^2)に含浸し160℃で5分間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ4枚と上下に金属箔7を積層し、170℃、2.45MPaの条件で1時間プレス成形し、図2(a)に示すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例1と同様に基板を作製した。

【0104】

(比較例1)

金属箔8を用いた他は実施例1と同様に基板を作製した。

【0105】

測定条件

(1) 導体表面粗さ

実施例で得られた基板の導体表面粗さをJIS-B-0601に基づき測定した。

【0106】

(2) 引き剥がし強さ (ピール強度)

実施例で得られた基板の導体回路の引き剥がし強さを、引きはがし幅 1 mm とした以外は、J I S - C - 6 4 8 1 に準拠した条件で測定した。測定は基板作製後、1 5 0 °C 加熱試験後、P C T 試験後の各 3 回行った。引き剥がし幅を細くすると、吸湿劣化が起こりやすく、引き剥がし強さは 1 0 mm 幅で測定するよりも弱くなる傾向がある。

・ 1 5 0 °C 加熱試験用サンプル

実施例で得られた基板を 1 5 0 °C で 2 4 0 時間気相放置した。

・ プレッシャークッカー試験 (P C T 試験)

実施例で得られた基板を 1 2 1 °C、2 気圧、湿度 1 0 0 % の条件で 7 2 時間放置した。

【0107】

(3) 比誘電率、誘電正接

樹脂組成物 1 ~ 3 の硬化物を作製し、誘電特性を評価した。サンプルは実施例 1、3、5 で得た樹脂付き金属箔の樹脂側を重ね合わせてプレス硬化し、この後、金属箔をエッチングしたものをを用いた。プレス条件は、昇温速度 5 °C / m i n、硬化温度 1 8 0 °C、硬化時間 9 0 m i n、圧力 2 . 0 M P a とした。得られた樹脂硬化物の 1 G H z における比誘電率及び誘電正接をヒューレットパッカード株式会社製インピーダンスマテリアルアナライザ H P 4 2 9 1 B で測定した。

【0108】

(4) 導体トップ幅、スペース幅

実施例で得られた基板の回路形成後の回路導体幅 / 回路導体間隔 (L / S) を光学顕微鏡にて上部から撮影し、画像処理を行ったデーターを元に任意に 2 0 点測定し、平均を算術した。

【0109】

(結果)

実施例 1 ~ 1 5 および比較例 1 で得られた基板の誘電率、誘電正接、ピール強度、導体トップ幅およびスペース幅の結果を表 2 に示す。

【0110】

【表2】

| サンプル | 防錆処理 | クロメート処理 | カップリング剤 | 樹脂 | 1GHz誘電率 (プリプレグ) | 1GHz誘電正接 (プリプレグ) | ピール強度 (kN/m) | | | 銅箔表面粗さ Rz (μm) | 導体表面粗さ Rz (μm) | 導体トップ粗さ (μm) | スペース幅 (μm) |
|-------|------|---------|---------|--------|--------------------|---------------------|--------------|------|-------|-------------------|-------------------|-----------------|---------------|
| | | | | | | | 初期 | 加熱後 | PCT後 | | | | |
| 実施例1 | 亜鉛 | あり | アミン系 | 樹脂組成物1 | 3.7 | 0.028 | 1.02 | 1.10 | 1.10 | 0.5 | 0.7 | 20 | 20 |
| 実施例2 | ニッケル | あり | アミン系 | 樹脂組成物1 | 3.7 | 0.028 | 1.01 | 1.13 | 1.12 | 0.6 | 0.7 | 20 | 20 |
| 実施例3 | ニッケル | あり | アミン系 | 樹脂組成物2 | 2.7 | 0.007 | 1.50 | 1.48 | 1.38 | 0.6 | 0.7 | 20 | 20 |
| 実施例4 | ニッケル | あり | エポキシ系 | 樹脂組成物2 | 2.7 | 0.007 | 1.48 | 1.45 | 1.33 | 0.6 | 0.7 | 20 | 20 |
| 実施例5 | 亜鉛 | あり | アミン系 | 樹脂組成物3 | 3.1 | 0.011 | 1.13 | 1.15 | 1.18 | 0.5 | 0.7 | 20 | 20 |
| 実施例6 | ニッケル | あり | アミン系 | 樹脂組成物3 | 3.1 | 0.011 | 1.05 | 1.02 | 1.03 | 0.6 | 0.7 | 20 | 20 |
| 実施例7 | 亜鉛 | あり | エポキシ系 | 樹脂組成物3 | 3.1 | 0.011 | 1.13 | 1.15 | 1.08 | 0.5 | 0.7 | 20 | 20 |
| 実施例8 | ニッケル | あり | エポキシ系 | 樹脂組成物3 | 3.1 | 0.011 | 1.05 | 1.08 | 1.05 | 0.6 | 0.7 | 20 | 20 |
| 実施例9 | 亜鉛 | あり | エポキシ系 | 樹脂組成物1 | 3.7 | 0.028 | 0.70 | 0.23 | 0.23 | 0.5 | 0.7 | 20 | 20 |
| 実施例10 | ニッケル | あり | エポキシ系 | 樹脂組成物1 | 3.7 | 0.028 | 0.78 | 0.25 | 0.31 | 0.6 | 0.7 | 20 | 20 |
| 実施例11 | 亜鉛 | あり | アミン系 | 樹脂組成物2 | 2.7 | 0.007 | 1.40 | 0.99 | 0(剥離) | 0.5 | 0.7 | 20 | 20 |
| 実施例12 | 亜鉛 | あり | エポキシ系 | 樹脂組成物2 | 2.7 | 0.007 | 1.35 | 0.95 | 0(剥離) | 0.5 | 0.7 | 20 | 20 |
| 実施例13 | 亜鉛 | なし | アミン系 | 樹脂組成物3 | 3.1 | 0.011 | 0.65 | 0.28 | 0.30 | 0.5 | 0.7 | 20 | 20 |
| 実施例14 | 亜鉛 | あり | なし | 樹脂組成物3 | 3.1 | 0.011 | 0.61 | 0.25 | 0.20 | 0.5 | 0.7 | 20 | 20 |
| 実施例15 | なし | あり | アミン系 | 樹脂組成物3 | 3.1 | 0.011 | 0.28 | 0.23 | 0.21 | 0.6 | 0.7 | 20 | 20 |
| 比較例1 | 亜鉛 | あり | アミン系 | 樹脂組成物1 | 3.7 | 0.028 | 1.01 | 1.15 | 1.18 | 2.7 | 2.5 | 10 | 30 |

【0111】

表より、実施例1～15で得られた基板は、導体トップ幅とスペース幅が略同一であり、良好な回路を形成していることがわかる。特に、実施例1～14で作製した基板は防錆処理によって初期ピール強度と平坦性を同時に実現している。さらに、実施例1～8、11及び12は、加熱後のピール強度にも優れ、実施例1～8は、吸湿後のピール強度にも優れる。また、実施例3、4、11及び12は誘電率や誘電正接が低く、電気信号の低損失が要求される用途に好適であり、特に、実施例3及び4は、誘電率、誘電正接及びピール強度に極めて優れる。

【0112】

一方、比較例1は金属箔に粗化層があるために過剰なエッチングが必要となり導体トップ幅が細くなってしまい、また、導体表面が粗く、電気特性上好ましくない。

【0113】

【発明の効果】

以上示した様に、本発明は、導電性に優れ、かつ導体トップ幅とスペース幅が略同一である微細配線を形成することができるプリント配線板の製造方法、およびプリント配線板を提供することが可能となる。

【0114】

さらには、樹脂系にあわせた防錆処理等の表面処理を選択することによって初期、加熱後、吸湿後のピール強度を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明によるプリント配線板の製造工程の一例を示す断面図である。

【図2】 実施例1のプリント配線板の製造工程を示す断面図である。

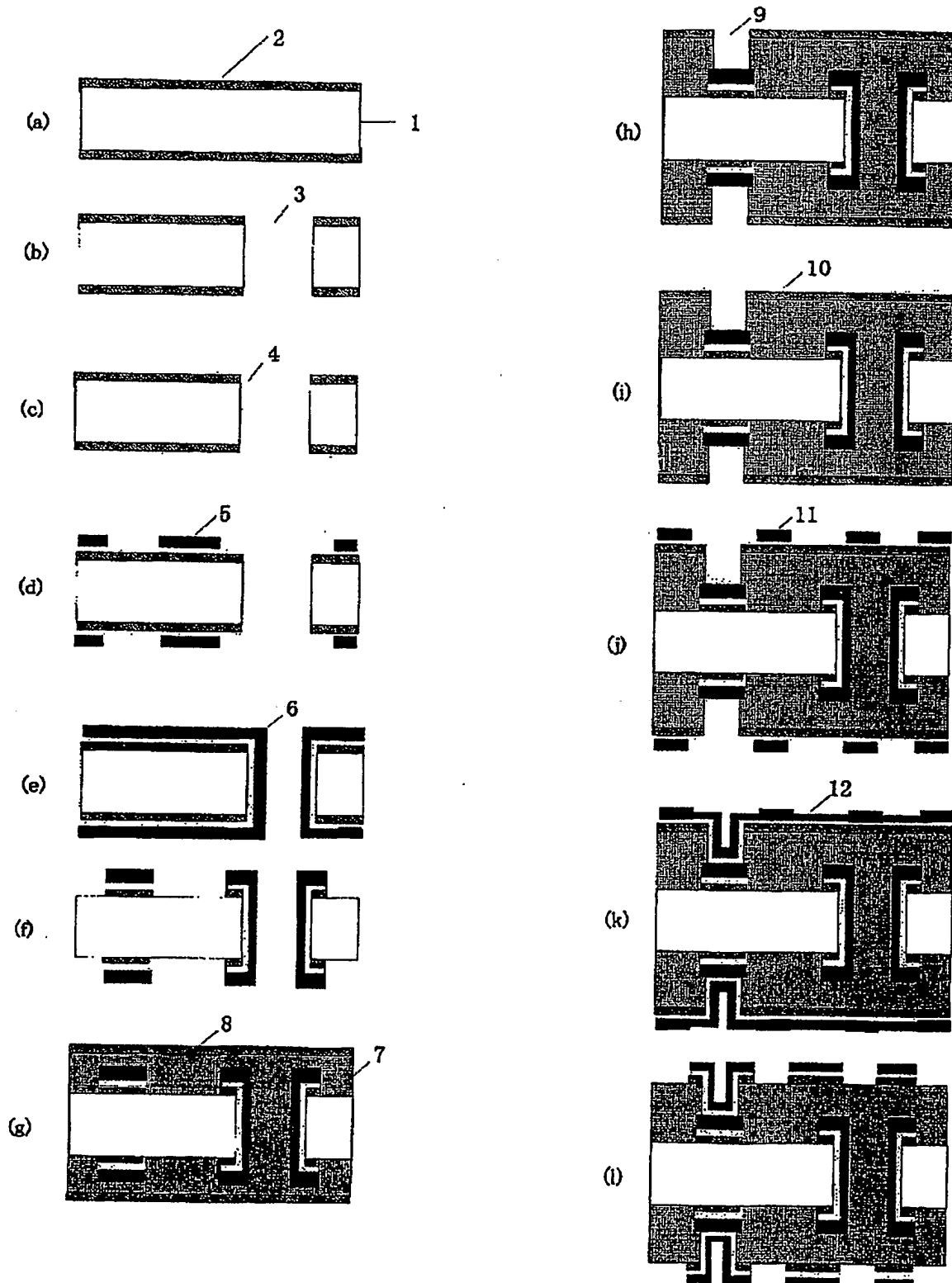
【符号の説明】

- 1 プリプレゲ
- 2 金属箔
- 3 貫通スルーホール
- 4 無電解めっき層

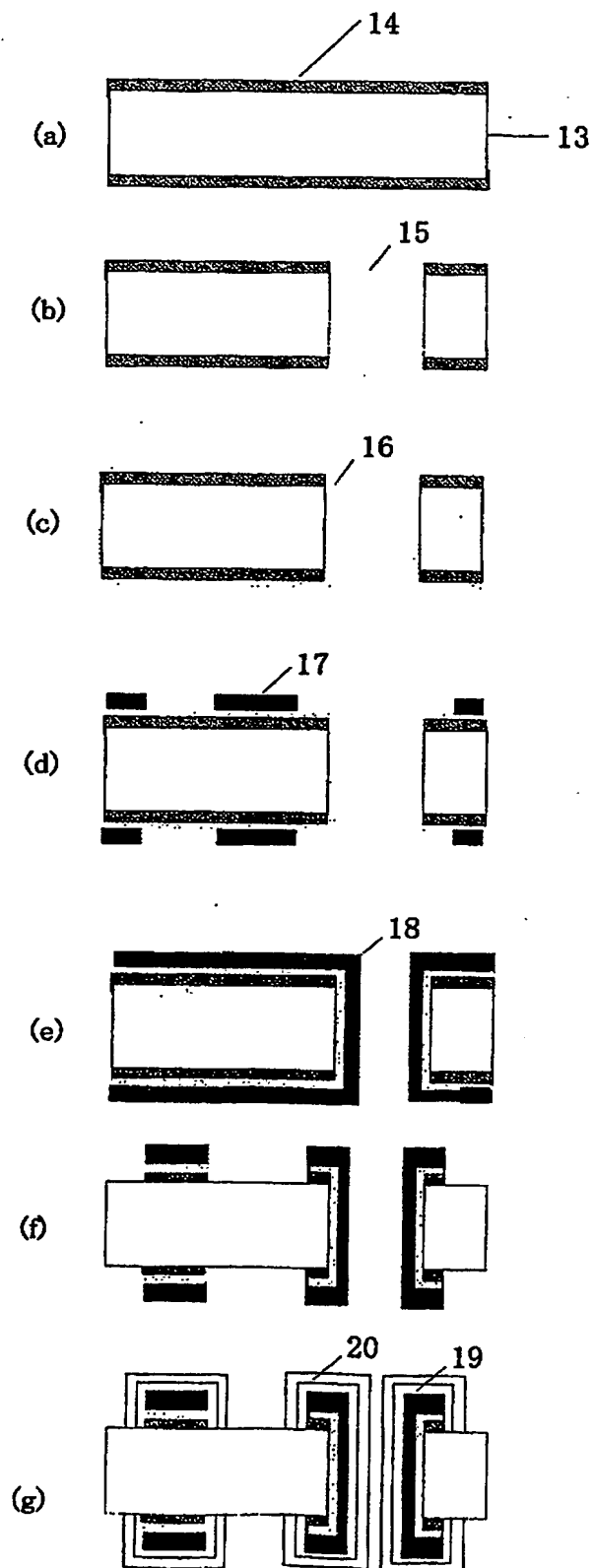
- 5 めっきレジスト
- 6 回路パターン
- 7 絶縁層
- 8 金属箔
- 9 I V H
- 10 無電解めっき層
- 11 めっきレジスト
- 12 回路パターン
- 13 絶縁層
- 14 銅箔
- 15 貫通スルーホール
- 16 無電解銅めっき層
- 17 めっきレジスト
- 18 パターン電気銅めっき
- 19 ニッケルめっき層
- 20 金めっき層

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 導電性に優れ、かつ導体トップ幅とスペース幅が略同一である微細配線を形成することができるプリント配線板の製造方法、およびプリント配線板を提供することを目的とする。

【解決手段】 絶縁樹脂上に固着された金属箔を給電層としたパターン電気めっきにより導体回路を作製する工程を有するプリント配線板の製造方法において、金属箔として、その両面が粗し処理されていないものを用いることを特徴とするプリント配線板の製造方法を提供する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004455]

| | |
|----------|------------------|
| 1. 変更年月日 | 1993年 7月27日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 |
| 氏 名 | 日立化成工業株式会社 |